

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑰ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭55—149643

⑮ Int. Cl.³
 B 01 J 19/12
 H 01 L 21/30

識別記号

府内整理番号
 6639-4G
 6741-5F

⑯公開 昭和55年(1980)11月21日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④被処理材の化学的に処理する方法および装置

②特 願 昭55—59544

②出 願 昭55(1980)5月7日

優先権主張 ③1979年5月7日③米国(US)
 ③36828

⑦発明者 ディーン・アール・デニソン
 アメリカ合衆国カリフォルニア
 ・ロス・ゲイツ・ウエストヒル・ドライブ329

⑦発明者 ラリー・ディー・ハートソーアメリカ合衆国カリフォルニア
 ・バークレー・ベンヴェニュー
 ・アヴェニュー3007

⑦出願人 ザ・パーキン・エルマー・コーポレイション
 アメリカ合衆国コネチカット・
 ノーオーク・メイン・アヴェニュー(番地なし)

⑦代理人 弁理士 矢野敏雄

明細書

1 発明の名称

被処理材を化学的に処理する方法および装置

2 特許請求の範囲

1. ガス状反応生成物を得るために解離させるガス状成分を含むガス状雰囲気に対する被処理材をさらし、高出力密度のレーザビームを被処理材の表面にきわめて近接した、しかしその表面から有限の距離に離れたガス状雰囲気へ向け、ガス状成分を解離させてガス状反応生成物を得、ガス状反応生成物を被処理材の表面と反応させて被処理材を処理することを特徴とする被処理材を化学的に処理する方法

2. 反応生成物がハロゲンを含む特許請求の範囲第1項記載の方法

3. 反応生成物を F, CF₃, CF₂, CF, NF₂, NF, Cl, O, BC₆, PC₆およびFCO の群から選択する特許請求の範囲第1項記載の方法

4. 解離させるガス状成分を O₂, CCl₄, BC₆, CDF₃, CF₄, SiH₄, CFC₆, F₂CO, (FCO)₂, SF₆, NF₂

N₂F₄, CF₃Br, CF₃NO, (CF₃)₂CO, CF₂HCl, CF₂HBr, CF₂Cl₂, CF₂Br₂, CF₂CFCl, CF₂CFH, CF₂CF₂CH₃, NH₃, CHF₃, フルオロハライドおよびハロカーボンからなる群から選択する特許請求の範囲第1項記載の方法

5. 被処理材が半導体ウエハからなる特許請求の範囲第1項記載の方法

6. 被処理材をエッヂするため、反応生成物を被処理材の表面と反応させる特許請求の範囲第1項記載の方法

7. 被処理材の表面をホトレジストの層で被覆し、反応生成物をホトレジストと反応させてこれを除去する特許請求の範囲第1項記載の方法

8. レーザビームをガス状雰囲気へ向ける過程が、レーザビームを被処理材の前記表面とは平行の方向に、被処理材から比較的近く離れた状態で向ける特許請求の範囲第1項記載の方法

9. ビームをガス状雰囲気へ向ける過程が、ビ

(1)

(2)

- ームの断面寸法を比較的広くて薄いビームが生ずるように拡大し、広いビームを、被処理材の前記表面とはほぼ平行の方向に、被処理材にきわめて近接しているけれど離れた状態でガス状雰囲気へ向ける特許請求の範囲第1項記載の方法
10. 被処理材を化学的に処理するため、被処理材の表面と反応するガス状反応生成物が生ずるよう解離させるガス状成分を含む制御されたガス状雰囲気へ被処理材をさらすための処理部、ガス状成分を解離させてガス状反応生成物を得るために、高出力密度のレーザビームを前記制御されたガス状雰囲気へ前記表面にきわめて近いけれど有限の距離に離れた状態で向ける装置を有することを特徴とする被処理材を化学的に処理する装置
11. 作業部が制御されたガス状雰囲気および被処理材を収容するための排気可能な室を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
12. 前記室がレーザビームに対し透明な窓を有

(3)

- し、この窓がレーザビームを制御されたガス状雰囲気へ通すように前記室に対し気密にシールされている特許請求の範囲第11項記載の装置
13. 前記レーザビームを向ける装置が、このレーザビームを被処理材の表面とはほぼ平行の方向に、被処理材から比較的近接して離れた状態で向ける装置を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
14. 前記ビームを向ける装置が、レーザビームの断面寸法を比較的広くて薄いビームに拡大し、この広くて薄いビームを被処理材の表面とはほぼ平行の方向に向ける装置を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
15. 前記有限の距離が前記処理部内のガス分子の平均自由行程の数倍以下である特許請求の範囲第10項記載の装置
16. レーザビームが $0.1 \sim 25 \text{ J/cm}^2$ のエネルギーを有する特許請求の範囲第10項記載の装置

(4)

3 発明の詳細な説明

本発明は一般的に被処理材のガス相による化学的処理に関するもので、さらに詳細にはレーザにより誘起されたガス成分の解離を使用して被処理材を化学的に処理するための反応生成物を得る処理に関するもの。

半導体ウエハのような被処理材は今まで制御されたガス雰囲気のガス成分を解離させて被処理材の表面と化学反応する反応ガス生成物を得ることによって処理した。このような公知技術の処理装置はプラズマエッティングおよびプラズマ析出装置を含む。これらのプラズマ処理装置によれば解離は解離するガス成分を電荷または紫外線で照射することによって実施される。これら公知技術に伴う問題は解離が選択性的ではなく、多くの不所望の副反応生成物が生じ、これらが被処理材の表面における所望の化学反応を不利に妨害することである。さらに不所望の高エネルギー放射線および粒子がプラズマ中に発生し、これが半導体の格子構造にデイスロケーション

をつくり、そのため処理する半導体デバイス中の欠陥密度が不所望に高くなり、それによつて歩留りが低下し、またはその電気的性能が害される。

半導体ウエハの選択した位置をレーザビームにより照射して、ウエハの照射された表面から抵抗のような特定材料をトリムするため蒸発させることも公知である。しかしウエハをレーザで処理するこの方法はウエハの表面または被処理材の表面と化学反応するレーザにより誘起したガス相を含まない。

被処理材の表面をレーザビームで照射してその表面を局部加熱し、その際6フッ化タンゲスタンなどのガス状成分を熱解離させ、その際ガス状成分の金属成分が熱解離し、レーザで加熱された被処理ウエハの表面に析出する被処理材の処理法も公知である。この解離は高熱分解であり、レーザビームと解離する分子の相互作用の結果ではない。

本発明の主目的は被処理材をガス相で化学的

(5)

(6)

本発明の他の態様によれば被処理材は半導体ウエハからなる。

本発明のもう1つの実施態様によればレーザーピームの横断面寸法は水平方向に膨れ、膨れたピームはガス状雰囲気を通して被処理材からきわめて僅かに離れて被処理材の表面とはほぼ平行の方向に向けられる。

次に本発明を図面により説明する。

図面には本発明の特徴を備える被処理材の化学的ガス相処理部11が示される。処理部11は被処理材13を収容するための排気しうる室12を有する。代表的例によれば被処理材13はたとえば直径1~6インチ(25.4~152.4mm)、厚さ0.127~0.89mmの半導体ウエハからなり、排気可能の室12内でシャフト15および真空密軸受16を介して駆動される回転可能なチャック14に支持される。

排気可能室12内のガス雰囲気は排気管18および弁19を介して室12に接続する排気ポンプ17によって制御される。ガス源21も供

(8)

給管22および弁23を介して排気可能室12に接続される。室12内のガス雰囲気はその中のガスを排気し、かつガス源21から選択されたガス成分の制御量を供給することによって制御される。ガス源21から室12を介して排気ポンプ17へ流れるガス量は弁19および23を制御することによって一定に維持することができる。室12へ被処理材13を導入するため室12に真空ゲート24が備えられる。

レーザーピーム25はレーザソース26から光学的に透明な気密窓27を介して室12内のガス雰囲気へ向けられ、それによつて室内のガス成分は解離して被処理材の表面と反応するための所望のガス状反応成分が生ずる。光学ガラスのぞき窓29が処理の間の被処理材を観察するため室12に備えられる。

代表的例によればレーザ26はTEAレーザのようなパルス同調しうる高出力CO₂レーザからなり、選択されたガス成分の選択的解離のため所望の波長へ同調することができる。レーザ

(7)

ピーム入口窓27の代表的材料は反射防止コーティングを有するセレン化亜鉛を含む。弁19、23および排気ポンプ17は室12内の圧力を10トル~1気圧の範囲内の所望圧力に維持するよう制御される。

レーザーピーム25は窓27を介して被処理材13の表面とはほぼ平行の方向に向けられる。円筒レンズ32は比較的広くて薄いピーム断面を得るために、ピーム25の横断面がほぼ1つのディメンションだけで拡大するように配置される。ピーム横断面の広いディメンションはその際被処理材の表面とはほぼ平行に配置され、ピームと被処理材の距離は比較的近く、すなわち室12内のガス分子の平均自由行程の数倍以下である。それによつてガス状反応生成物が被処理面に密接して発生し、被処理面と化学反応する前に再結合するチャンスが減少する利点が得られる。さらにこの系は被処理面がレーザーピームで照射されない利点を有する。これはさもなければ被処理材を破壊する高出力密度ピームの使用が可

(9)

00

能になるので重要な利点である。高出力密度ビームの使用は生産速度を経済速度へ上昇する。

上記処理部11および31内で実施される種々の化学的処理過程の例は下記のとおりである
例1；

被処理材シリコンウエハ13を被覆する酸化ケイ素層の選択的エッチングはトリフルオロメチルヨウ素を圧力数トルのガス源21から室12へ導入し、トリフルオロメチルヨウ素をTEAレーザ26からレーザエネルギー 1.2 J/cm^2 のR(14)[9.6 μm]CO₂レーザでパルス幅10 ns～1 μsで照射し、CF₃I分子をI+CF₃-(中性ラジカル)に解離させることによって達成される。CF₃Iは被処理材の表面へ拡散し、そこで2酸化ケイ素と化学的に反応してSiF₄および酸素が生ずる。このように解離反応生成物は2酸化ケイ素を選択的にエッチして除去するために役立つ。生成物SiF₄および酸素は排気ポンプ17を介して系から排出される。

例2；

(1)

シ

素上の金属を選択的にエッチする例であり、圧力数トルのガス状BCl₃を室12へ導入し、ガス雾吹きをP(20)[10.6 μm]CO₂レーザビーム25で照射してBCl₃をBCl₂とClに解離することからなる。Cl成分(およびおそらくBCl₂)はウエハ表面の金属と反応して金属を選択的にエッチする反応生成物を形成する。この方法でエッチされる金属はアルミニウム、タンゲステン、チタン、クロムおよびその合金である。

例3；

この方法は例2とはほぼ同じであるが、解離するガス成分が分圧0～85トルの緩衝アルゴンガス中の分圧2～20トルのN₂F₄からなる。パルスのエネルギーは0.3～1.0 J/cm²の範囲である。反応生成物はNF₃である。SF₆、NF₃を0.1～1.0 J/cm²の範囲のレーザエネルギーを有する波長950 cm⁻¹のレーザで解離せるとともと高いNF₃の収率が達成される。

例4；

この方法は被処理材上のホトレジスト層の選

この例の場合、方法は例1と本質的には同じであるけれど、解離ガス成分は分圧50トルの緩衝アルゴンガス中の分圧数トルのCDF₃からなる。CDF₃は25 J/cm²のR(26)およびR(28)[10.6 μm]CO₂レーザビーム25を使用することによってCF₂およびDFに解離する。CF₂はウエハ表面の2酸化ケイ素と化学的に反応してこれを選択的に化学的にエッチする反応生成物を形成する。エッチングから生ずる副生成物は排気ポンプ17によつて除去される。

例5；

この例は室12内で解離するガス成分がCFCl₃からなる以外は例1と同じである。このガスはレーザビーム25によつて解離して反応生成物CFを生じ、これがウエハ表面の2酸化ケイ素と反応してこれを選択的にエッチする。エッチング過程の副生成物は排気ポンプ17によつて除去される。

例6；

この例はシリコン上の金属または2酸化ケイ

(2)

素上の金属を選択的にエッチする例であり、ガス状成分O₂を導入してレーザビーム25によつて解離させて原子酸素を得、これがホトレジストと反応してこれを酸化除去することからなる。

例1のCF₃Iの代りに使用しうるガス成分は2 J/cm²のR(26)またはR(28)9.6 mCO₂レーザビームによるCF₃Br, 6 J/cm²のR(36)9.6 mCO₂レーザビームによるCF₃NO, C₂F₂または0.1～1.0 J/cm²のR(12)1'0.6 mCO₂レーザビームによるヘキサフルオルアセトン(CF₃)₂COを含む。

例2で解離させる他のガス成分はCF₂HCl, CF₂HBr, CF₂Cl₂, CF₂Br₂, CF₂CFCl, CF₂CFHおよびCF₂CF₂CH₂である。

本発明の方法および装置の公知プラズマ処理方法および装置に比する利点は反応生成物を含む室内の真空の要求が低いことである。第2の利点は被処理材の放射線損傷が著しく減少することである。すなわちインプラントされる電荷が少ないので、基板格子のダイスロケーション

(3)

(4)

14…チヤック、17…排気ポンプ、19, 23
…弁、21…ガス源、24…真空ゲート、25
…レーザビーム、26…レーザ、27…窓、29
…のぞき窓、32…円筒レンズ

が減少する。格子内のディスロケーションおよび欠陥は今までイオン衝撃、電子衝撃、UV線およびX線によつて生じた。これは技術がさらに放射線損傷に敏感なもつと高密度のデバイスおよびもつと浅い拡散層へ進歩する場合とくに重要である。放射線損傷を減少することによつて損傷した表面を焼純する必要が避けられる。

もう1つの利点はレーザビームによれば公知のプラズマ放電よりももつと特殊な解離反応が達成されることであり、不所望の解離生成物が避けられ、それによつてマスクのアンダカットが避けられ、ガスが有効に使用され、処理速度が高くなり、1つの材料上の他の材料をエッチする際の選択性が高くなる。

FCO反応生成物は F_2CO または $(FCO)_2$ の赤外線中のレーザ解離によつて得られる。

4 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法の原理を説明するための縦断面図である。

11…処理部、12…排気室、13…被処理材、

代理人弁理士矢野敏雄

